

С. А. Варзин¹, С. А. Гуцев¹, В. М. Коцюбко²

СРАВНЕНИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ NaCl И KCl, ИЗМЕРЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ СТАЦИОНАРНОЙ И ИМПУЛЬСНОЙ СХЕМ

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,

Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

² Белорусский государственный университет,

Республика Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4

Рассмотрена проблема достоверности и воспроизводимости экспериментальных результатов при измерении вольт-амперных характеристик. В работе представлены электролитические вольт-амперные характеристики, измеренные в растворах NaCl и KCl. Эти вещества выбраны для получения симметричной формы зависимости тока от напряжения. В эксперименте использовались электроды с сильно различающимися площадями. Показано, что при измерениях в режиме постоянного тока из-за электрохимических процессов на электродах амплитуда тока непрерывно уменьшается. Для уменьшения влияния вторичных процессов предложено использовать импульсно-периодическую схему измерений. Длительность измерительного импульса составила 8 мкс. Частота следования импульсов составила 1 кГц. Внедрение импульсной методики измерений $I(U)$ позволяет получать воспроизводимые результаты как в растворах химически чистых веществ, так и в сложных смесях. Предложенный метод измерения позволяет регистрировать вольт-амперные характеристики без применения крупногабаритных установок, содержащих ртуть. Библиогр. 12 назв. Ил. 5.

Ключевые слова: вольт-амперные характеристики, электролит, ионы.

Для цитирования: Варзин С. А., Гуцев С. А., Коцюбко В. М. Сравнение вольт-амперных характеристик в растворах электролитов NaCl и KCl, измеренных с помощью стационарной и импульсной схем // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 2. С. 131–137. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.202

S. A. Varzin¹, S. A. Gutsev¹, V. M. Katsyubka²

COMPARISON OF CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS IN SOLUTIONS OF THE KCl AND NaCl ELECTROLYTES MEASURED BY MEANS OF STATIONARY AND PULSE SCHEMES

¹ St. Petersburg State University,

7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

² Belarusian State University, 4, pr. Nezavisimosti, Minsk, 220030, Republic of Belarus

The problem of the reliability and reproducibility of current-voltage characteristics measuring was considered. The electrolytic current-voltage characteristics measured in NaCl and KCl solutions are submitted in this work. These substances were chosen to obtain a symmetrical form of the dependence of the current on the voltage. In the experiment electrodes with the highly varying areas were used. It was demonstrated that at measurements in the direct electric current mode due to electrochemical processes on the electrodes, current amplitude continuously decreases. To reduce the influence of secondary processes, the pulse and periodic scheme of measurements were offered. The duration of the measuring pulse was 8 μ s. The repetition rate was 1 kHz. The implementation of a pulse measurement technique $I(U)$ allows to receive the reproducible results

* По материалам IV конференции «Современные проблемы молекулярной биофизики», посвящённой 50-летию специализации «Молекулярная биофизика» на физическом факультете и 105-летию со дня рождения профессора Э. В. Фрисман, 14–15 июня 2016 г., СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия, URL: <http://molbioph.niif.spbu.ru/conference>.

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2017

both in solutions of chemically pure substances and in complex mixes. The offered method of measurement allows to get the current-voltage characteristics without application of large-sized installations containing hydrargyrum. Refs 12. Figs 5.

Keywords: current-voltage characteristics, the electrolyte, ions.

For citation: Varzin S. A., Gutsev S. A., Katsyubka V. M. Comparison of current-voltage characteristics in solutions of the NaCl and KCl electrolytes measured by means of stationary and pulse schemes. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2017, vol. 4 (62), issue 2, pp. 131–137. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.202

Введение. Впервые измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ, $I(U)$) в проводящих средах осуществил М. Фарадей. В своих пионерских работах он заложил основы исследования и плазмы, и электролитов [1]. Развитие электроники позволило использовать регистрацию ВАХ в качестве диагностического метода для изучения параметров газовых и жидких сред. В частности, Я. Гейровский применил исследование формы ВАХ для химического анализа растворов электролитов. Его выдающейся заслугой является разработка метода полярографии [2]. Практически в то же время И. Ленгмюр подготовил и теоретически обосновал метод электрических зондов. Зондовая диагностика успешно использовалась для определения температуры заряженных частиц и их концентрации в плазме [3]. В настоящее время исследование ВАХ применяется для решения широкого спектра проблем. В [4] дан исторический обзор и описание современных методик измерения ВАХ в растворах электролитов. Впрочем, как утверждают авторы, общей теории вольтамперометрии в указанных средах до сих пор нет.

В методе полярографии для измерения кривых используются электроды с различными площадями поверхностей. В качестве катода применяют капельный ртутный электрод с малой поверхностью. Анодом служит электрод с существенно большей площадью. Из-за высокой плотности постоянного электрического тока основное изменение ионной концентрации будет наблюдаться у электрода с малой поверхностью. По кривой $I(U)$, показывающей изменение силы тока в процессе электролиза, определяют качественный и количественный состав анализируемого вещества. Таким образом, полярографический метод анализа основан на использовании эффекта концентрационной поляризации, которая возникает в процессе электролиза на электроде с малой поверхностью [2]. Для количественных определений в полярографии применяют метод калибровочных кривых, метод стандарта или метод добавок.

В методе одиночного зонда Ленгмюра также используют электроды с сильно различающимися площадями [3]. По зондовым кривым $I(U)$, $I''(U)$ определяют температуры и плотности заряженных частиц, а также функцию распределения электронов по энергии. Авторы [5] использовали ВАХ для определения толщины слоя объемного заряда, окружающего зонд. Теория зондов Ленгмюра хорошо зарекомендовала себя не только в электрон-ионном газовом разряде, но и в уникальном объекте — ион-ионной плазме [6, 7]. По своим свойствам упомянутая среда напоминает сильно разбавленный электролит [8]. Это обстоятельство позволяет использовать электронную схемотехнику и для измерения $I(U)$ растворов электролитов.

Целью данной работы является совершенствование методики измерения ВАХ в растворах электролитов.

Описание экспериментальной установки. Прохождение тока в электролитах сопровождается рядом химических и физических явлений. Они оказывают влияние на сам процесс измерения и на его количественные характеристики. Изменение ионной концентрации в слое объемного заряда, диффузия и восстановление ионов на поверхности электродов, влияние соотношения площадей электродов — накладывают на

методику измерений ряд условий и ограничений. Для интерпретации процессов, происходящих при исследованиях, необходимо выделить интересующее нас явление и, по возможности, нивелировать влияние всех прочих. Так, измерение ВАХ сопровождается образованием продуктов восстановления на электродах, накоплением их в слое объёмного заряда, изменением геометрии электродов, возникновением пузырьков газа и различных плёнок на их поверхности [2, 9–11]. Из-за этих эффектов нарушается воспроизводимость измерений, что ставит под сомнение саму достоверность полученных результатов. Чтобы преодолеть эти сложности часто приходится применять громоздкие приборы и токсичные элементы [2, 9].

Для устранения указанных явлений была использована электронная схемотехника, разработанная для зондовой диагностики газового разряда. На рис. 1 приведена принципиальная схема такого устройства. Основу схемы составляют три узла: И — интегратор, ПТН — преобразователь ток—напряжение [12], ДС — двухкоординатный самописец. Интегратор формирует линейно-изменяющееся напряжение от -10 до $+10$ В. Оно подаётся на больший электрод электролитической ванны. ПТН преобразует измеряемый ток в напряжение. ДС регистрирует измеряемые величины либо на бумаге, либо в виде электронной картинки.

Для уменьшения влияния электрохимических реакций была применена импульсная схема измерений. Между электродом и интегратором был помещен электронный ключ ЭК. Он запускался с помощью генератора Г5-54. Длительность импульса, открывающего ключ, составляла 8 мкс, частота следования импульсов — 1 кГц. Второй генератор Г5-54 был синхронизован со схемой выборки-хранения (СВХ); время выборки составляло 4 мкс. Импульсный сигнал с ПТН контролировался на осциллографе С1-83. Регистрация ВАХ осуществлялась на ДС.

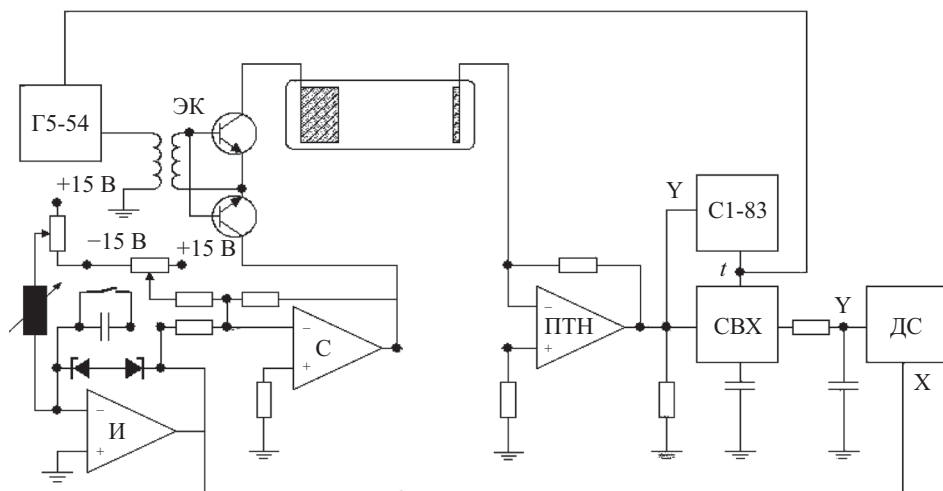


Рис. 1. Принципиальная схема для измерения ВАХ:
пояснения в тексте

Экспериментальные результаты. Типичный вид ВАХ в 1% растворе поваренной соли приведён на рис. 2. В силу традиций мы представляем характеристику таким образом, чтобы ток отрицательных ионов находился над осью потенциалов. Измерения проводились в кювете 10×15 см. Площадь измерительного электрода из ниобия составила $1,2 \text{ см}^2$, площадь опорного — 12 см^2 . После 2–3 мин измерений ВАХ, амплитуда

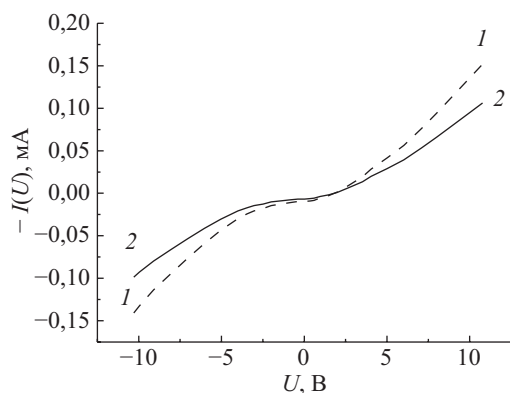


Рис. 2. ВАХ в 1% растворе NaCl, полученная с помощью стационарной схемы:

1 — ВАХ, измеренная в начальный момент времени; 2 — регистрация $I(U)$ после 5 мин от первого измерения

$I(U)$ непрерывно уменьшалась. На погружаемом в раствор электроде, образовалась плёнка тёмно-зелёного цвета. Это свидетельствовало о реакции между металлом электрода и веществами, растворёнными в воде.

Далее была отработана методика импульсных измерений. ВАХ, полученные при первой регистрации с помощью стационарной схемы, полностью совпадали с измеряемыми импульсными кривыми $I(U)$. В процессе исследований электролитов, импульсной схемой были получены ВАХ в различных растворах [8]. При этом наблюдалась высокая стабильность работы узлов электронной схемы. Отметим также хорошую воспроизводимость результатов измерений $I(U)$ в импульсном режиме. При этом плёнки и пузырьки газов на поверхности электродов отсутствовали.

На рис. 3 представлены ВАХ в 1% растворе химически чистого KCl. Для измерений была взята кювета 5×5 см. Площадь опорного электрода из никеля составила 12 см^2 . В качестве измерительного электрода применялась никелевая проволочка диаметром 0,02 см, длиной 0,35 см. В ходе эксперимента выяснилось, что и в импульсном режиме и при стационарной регистрации кривые $I(U)$ практически совпадали. Эффекты, связанные с повторными измерениями экспериментальных кривых $I(U)$, появлялись лишь в окрестности начала координат, при малых потенциалах [8].

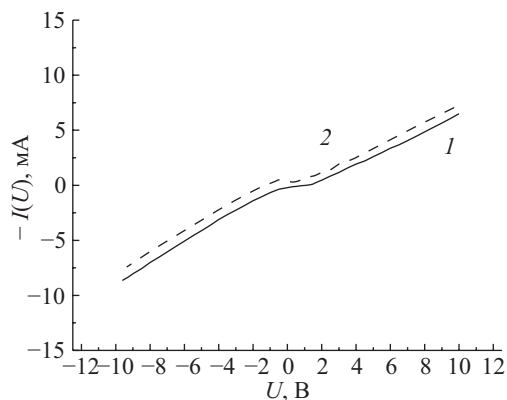
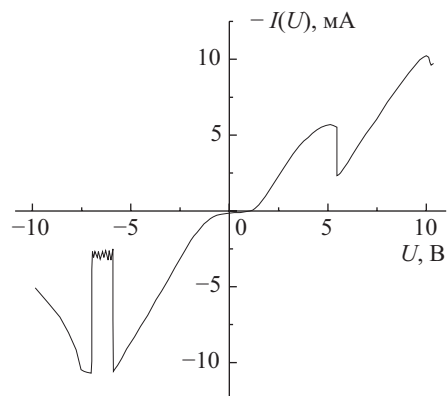


Рис. 3. ВАХ в 1% растворе KCl:

1 — ВАХ, измеренная в стационарном режиме; 2 — регистрация $I(U)$ в импульсном режиме

На рис. 4 представлены импульсные ВАХ в 1% растворе KCl. Для измерений был взят аптечный раствор хлорида калия для внутривенных инъекций. Кювета 5×5 см, электроды из никеля, их площадь — 12 см^2 и $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ соответственно. Как вид-

Рис. 4. ВАХ в 1% растворе KCl (аптечный раствор), измеренная в импульсном режиме



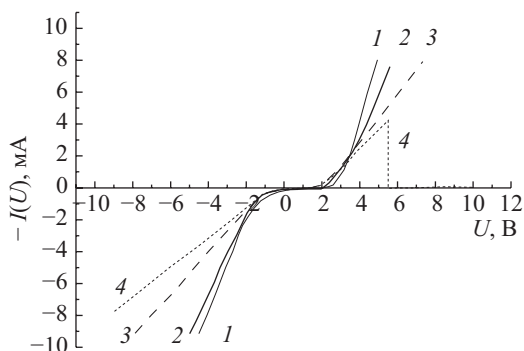
но, от -5 до $+5$ В ВАХ аналогична кривой $I(U)$, представленной на рис. 3. Глубокие минимумы в окрестности -6 и $+5,4$ В, по нашему мнению, связаны с образованием и накоплением в приэлектродном слое более тяжёлых ионов, нежели K^+ и Cl^- . Их присутствие в слое объёмного заряда приводило к дополнительной поляризации зарядов, что препятствовало прохождению электрического тока. При подготовке каждого эксперимента проводилось тестовое измерение ВАХ резистора номиналом $1,7$ кОм. Он же выступал в качестве калибровочного сопротивления. В указанных пределах токов и напряжений на резисторной ВАХ никаких особенностей не наблюдалось. То же относится и к регистрации $I(U)$ в растворах чистых веществ. Это говорит о высокой степени линейности измерительной схемы. Наличие минимумов, а также появление колебаний при измерениях ВАХ, представленной на рис. 4, может быть связано с возникновением колебательного контура, образованного ёмкостным слоем объёмного заряда и реактивными сопротивлениями импульсной измерительной схемы. Впрочем, эффекты, связанные с минимумами на кривых $I(U)$, полученных в импульсном режиме, требуют дополнительного исследования, которое в тему данной работы не входило.

На рис. 5 представлены ВАХ, измеренные в стационарном режиме в 1% аптечном растворе KCl. Как видно из рисунка, при повторных измерениях амплитуда тока падает, вокруг проволоочки образуется чёрный ватообразный сгусток размером $0,05$ см. Через $17-19$ мин измерения проволоочка утончается и, наконец, обрывается на уровне поверхности раствора.

Исчезновению электрода соответствует вертикальный участок ВАХ (кривая 4) в окрестности $U = 5,5$ В. В случае импульсных измерений растворение никелевого

Рис. 5. ВАХ в 1% растворе KCl (аптечный раствор), измеренная в различные моменты времени:

1 — начальная регистрация; 2 — измерение через 7 мин; 3 — через 12 мин; 4 — измерение спустя 18 мин после 1-й регистрации ВАХ



электрода происходит спустя 10–12 ч. Таким образом, в случае малого электрода происходит уменьшение его площади из-за растворения никеля в среде раствора KCl.

Выводы. Для исследований были выбраны растворы KCl и NaCl, поскольку массы ионов для первого вещества и подвижности для второго практически равны. В силу этого обстоятельства при регистрации получается симметричная кривая ВАХ [8]. Измерения $I(U)$ в электролитах необходимы для построения аналитической модели слоя объёмного заряда. Если при каждой новой регистрации амплитуда тока и его функциональная зависимость $I(U)$ меняется, то теоретическое моделирование становится бессмысленным.

Отметим, что в растворе из химически чистых веществ наблюдается воспроизводимость кривых $I(U)$ как в стационарном, так и в импульсном режимах измерений. В сложных смесях импульсные измерения ВАХ совпадают с выполненными в стационарном режиме на промежутке от -5 до $+5$ В. За этими пределами ток резко падает, затем выходит на некоторый уровень, после чего опять начинает монотонно падать. Это явление можно объяснить образованием тяжёлых комплексных ионов, стягивание которых к электроду приводит к дополнительной поляризации в слое объёмного заряда. Это приводит к уменьшению амплитуды импульсного тока [10].

С точки зрения методики измерений применение импульсной схемы позволяет минимизировать электрохимические процессы. Уменьшается выделение растворённых веществ на электродах. Снижается их влияние на процессы, происходящие в слое объёмного заряда. Кроме того, предложенное в работе схемотехническое решение позволяет относительно быстро получать ВАХ без использования крупногабаритных приборов и ядовитых веществ.

Следует отметить, что при регистрации $I(U)$ обычно приводят пределы погрешностей. В представленных результатах они определяются разбросом параметров компонентов электронной схемы, которые вносят погрешности 1–2% как для тока, так и для напряжения. Укажем также, что при подаче напряжения на электрод (т. е. при первом измерении ВАХ) зависимость $I(U)$ смещается на величину электрохимического потенциала.

Литература

1. Faraday M. Researches in electricity. London, 1844.
2. Гейровский Я. Полярнографический метод, теория и практическое применение. Л.: ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ, 1937. 224 с.
3. Langmuir I., Mott-Smith H. Studies of electric discharges in gases at low pressures // Gen. Elec. Rev. 1924. Vol. 27. P. 449.
4. Yan D., Bazant M. Z., Biesheuvel P. M., Pugh M. C., Dawson F. P. Theory of linear sweep voltammetry with diffuse charge: unsupported electrolytes, thin films, and leaky membranes // Phys. Rev. (E). 2017. Vol. 95. 033303.
5. Казан Ю. М., Перель В. И. Зондовые методы исследования плазмы // Усп. физ. наук. 1963. Т. LXXXI, вып 3. С. 409–452.
6. Гуцев С. А. Исследования распадающейся плазмы электроотрицательных газов // Инж.-физич. журн. 2002. Т. 75, № 2. С. 165–170.
7. Гуцев С. А. Коррекция температуры при зондовых измерениях // Инж.-физич. журн. 2015. Т. 88, № 5. С. 1127–1137.
8. Косых Н. Б., Варзин С. А., Гуцев С. А. Сравнение вольт-амперных характеристик в плазме и электролитах // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия. 2016. Т. 3 (61), вып. 2. С. 138–150.
9. Мечковский С. А. Аналитическая химия. Минск: Изд-во БГУ, 1975.
10. Ньюман Д. Электро-химические системы. М.: Мир, 1977. 462 с.
11. Глинка Н. А. Общая химия. Л.: Химия, 1976.
12. Фолкенберри Л. М. Применение операционных усилителей и линейных ИС. М.: Мир, 1985. 572 с.

References

1. Faraday M. *Researches in electricity*. London, 1844.
2. Geirovskii Ia. *Poliarograficheskii metod, teoriia i prakticheskoe primenenie* [Polyarographic method, theory and practical application]. Leningrad, ONTI-KhIMTEORET, 1937. 224 p. (In Russian)
3. Langmuir I., Mott-Smith H. Studies of electric discharges in gases at low pressures. *Gen. Elec. Rev.*, 1924, vol. 27, pp. 449.
4. Yan D., Bazant M. Z., Biesheuvel P. M., Pugh M. C., Dawson F. P. Theory of linear sweep voltammetry with diffuse charge: unsupported electrolytes, thin films, and leaky membranes. *Phys. Rev. (E)*, 2017, vol. 95, 033303.
5. Kagan Iu. M., Perel' V. I. *Zondovye metody issledovaniia plazmy* [Probe methods of a research of plasma]. *Usp. fiz. nauk. [Advances in Physical Sciences]*, 1963, vol. LXXXI, iss. 3, pp. 409–452. (In Russian)
6. Gutsev S. A. Issledovaniia raspadaishcheisia plazmy elektrootritsatel'nykh gazov [Researches of the breaking-up plasma of electronegative gases]. *Inzh.-fizich. zhurn. [Journal of Engineering Physics and Thermophysics]*, 2002, vol. 75, no 2, pp. 165–170. (In Russian)
7. Gutsev S. A. Korrektsiia temperatury pri zondovykh izmerenii [Correction of temperature at probe measurements]. *Inzh.-fizich. zhurn. [Journal of Engineering Physics and Thermophysics]*, 2015, vol. 88, no 5, pp. 1127–1137. (In Russian)
8. Kosykh N. B., Varzin S. A., Gutsev S. A. Svravnenie vol't-ampernykh kharakteristik v plazme i elektrolitakh [Comparing volt-ampere characteristics of electrolytes and probe characteristics in afterglow plasma]. *Vestnik St. Petersburg University. Series 4. Physics. Chemistry*, 2016, vol. 3 (61), iss. 2, pp. 138–150. (In Russian)
9. Mechkovskii S. A. *Analiticheskaiia khimiia* [Analytical chemistry]. Minsk, BGU Publ., 1975. (In Russian)
10. Newman J. S. *Electro-chemical systems*. Prentice-Hall, 1973. [Russ. ed.: N'iuman D. *Elektro-khimicheskie sistemy*. Moscow, Mir Publ., 1977. 462 p.]
11. Glinka N. A. *Obshchaia khimiia* [General chemistry]. Leningrad, Khimiia Publ., 1976. (In Russian)
12. Faulkenberry L. M. *An introduction to amplifiers with linear applications*. New-York, John Wiley & Sons. 1982. [Russ. ed.: Folkenberri L. M. *Primenenie operatsionnykh usilitelei i lineinykh IS*. Moscow, Mir Publ., 1985. 572 p.]

Статья поступила в редакцию 30 июня 2016 г.

Контактная информация

Варзин Сергей Александрович — доктор медицинских наук, профессор; e-mail: drvarzin@mail.ru
Гуцев Сергей Анатольевич — кандидат физико-математических наук; e-mail: gsa_ges@mail.ru
Коцюбко Владислав Михайлович — студент; e-mail: contra27@mail.ru

Varzin Sergey Aleksandrovich — Doctor of Medicine, Professor; e-mail: drvarzin@mail.ru
Gutsev Sergey Anatolievich — PhD; e-mail: gsa_ges@mail.ru
Katsyubka Vladislav Mikhailovich — student; e-mail: contra27@mail.ru